



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : C07D 231/38, 403/12, A61K 7/13	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/43367
		(43) Date de publication internationale: 27 juillet 2000 (27.07.00)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/00074

(22) Date de dépôt international: 14 janvier 2000 (14.01.00)

(30) Données relatives à la priorité:
99/00505 19 janvier 1999 (19.01.99) FR

(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): TERRANOVA, Eric [FR/FR]; 129, rue Victor Hugo, F-92270 Bois Colombes (FR). LAGRANGE, Alain [FR/FR]; 5, rue de Montry, F-77700 Coupvray (FR).

(74) Mandataire: GOULARD, Sophie; L'Oréal - DPI, 6, rue Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).

(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée

*Avec rapport de recherche internationale.
Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.*

(54) Title: NOVEL CATIONIC OXIDATION BASES, THEIR USE FOR DYEING KERATIN FIBRES, DYEING COMPOSITIONS AND DYEING METHODS

(54) Titre: NOUVELLES BASES D'OXYDATION CATIONIQUES, LEUR UTILISATION POUR LA TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES, COMPOSITIONS TINCTORIALES ET PROCÉDES DE TEINTURE

(57) Abstract

The invention concerns novel pyrazole derivatives comprising at least a cationic group Z, Z being selected among the quaternized aliphatic chains, aliphatic chains comprising at least a saturated quaternized cycle, and aliphatic chains comprising at least an unsaturated quaternized cycle, their use as oxidation base for dyeing keratin fibres, dyeing compositions containing them, and dyeing methods using them.

(57) Abrégé

L'invention a pour objet de nouveaux dérivés pyrazoliques comportant au moins un groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques quaternisées, des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle saturé quaternisé, et des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, leur utilisation à titre de base d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, les compositions tinctoriales les contenant, ainsi que les procédés de teinture d'oxydation les mettant en oeuvre.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce		de Macédoine	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun			PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

**NOUVELLES BASES D'OXYDATION CATIONIQUES, LEUR UTILISATION
POUR LA TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES,
COMPOSITIONS TINCTORIALES ET PROCEDES DE TEINTURE**

5 L'invention a pour objet de nouveaux dérivés pyrazoliques comportant au moins un groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques quaternisées, des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle saturé quaternisé, et des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, leur utilisation à titre de base d'oxydation pour la teinture d'oxydation
10 des fibres kératiniques, les compositions tinctoriales les contenant, ainsi que les procédés de teinture d'oxydation les mettant en œuvre.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de
15 colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols, des composés hétérocycliques tels que des dérivés de diaminopyrazole, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent
20 donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de
25 coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des
30 coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents
5 extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

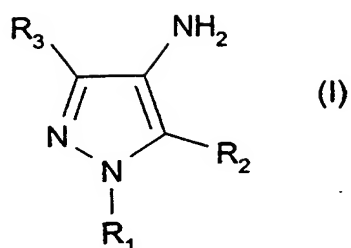
Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts
10 de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir, de façon totalement
15 inattendue et surprenante, que de nouveaux dérivés pyrazoliques de formule (I) ci-après définis comportant au moins un groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques quaternisées, des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle saturé quaternisé, et des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, non seulement conviennent
20 pour une utilisation comme base d'oxydation, mais en outre qu'ils permettent d'obtenir des compositions tinctoriales conduisant à des colorations puissantes, dans une large palette de couleurs, et présentant d'excellentes propriétés de résistances aux différents traitements que peuvent subir les fibres kératiniques.

25 Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

L'invention a donc pour premier objet de nouveaux composés de formule (I) suivante, leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base, et leurs
possibles formes tautomères :

30



dans laquelle :

- 5

• R_1 représente un atome d'hydrogène ; un groupement Z tel que défini ci-après ; un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical arylalkyle en C_1-C_6 dans lequel le radical aryle peut notamment être un radical phényle ou un hétérocycle aromatique à cinq ou six chaînons tel que par exemple un cycle pyridyle, un cycle imidazolyle, un cycle furyle ou un cycle oxazolyle ; un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)thio alkyle en C_1-C_6 ; un radical aminoalkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle(C_1-C_6) ; un radical N-Z-aminoalkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle(C_1-C_6) ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)aminoalkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle(C_1-C_6) ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)aminoalkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle(C_1-C_6) ; un radical aminosulfonylalkyle(C_1-C_6) ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle(C_1-C_6) ; un radical N-alkyl(C_1-C_6) aminosulfonylalkyle(C_1-C_6) ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6) aminosulfonylalkyle(C_1-C_6) ;
- 10

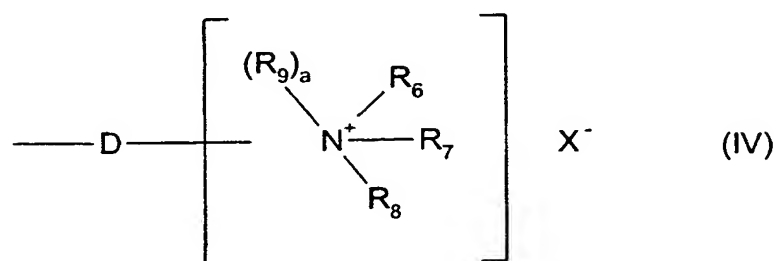
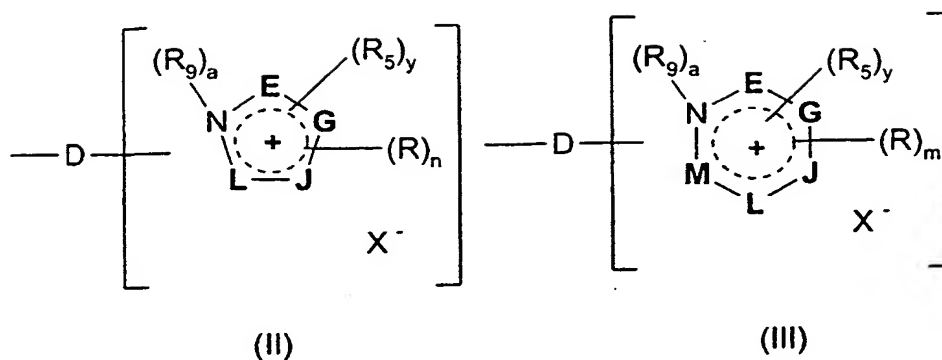
• R_2 et R_3 , identiques ou différents représentent un groupement $-NHR_4$; un radical hydroxyle ; un atome d'halogène ; un radical nitro, un radical cyano ; un radical carboxy ; un radical carboxy alkyle en C_1-C_6 ; un radical carboxy aryle ; un radical carbamyle ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamyle ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)carbamyle ; un radical N-arylcarbamyle ; un radical alkoxy en C_1-C_6 ; un radical aryloxy ; un radical thioalkyle en C_1-C_6 ; un radical thioaryle ou l'une des significations données ci-dessus pour R_1 ; étant entendu qu'au moins un des radicaux R_2 et R_3 représente un groupement $-NHR_4$ ou un radical hydroxyle ;

15

20

25

- R_4 représente un atome d'hydrogène ; un groupement Z tel que défini ci-après ; un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical cyanoalkyle en C_1-C_6 ; un radical carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical thiocarbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical sulfoalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfinylalkyle en C_1-C_6 ; un radical aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)aminosulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle en C_1-C_6 , monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , alkyl(C_1-C_6)carbonyle, alkyl(C_1-C_6)sulfonyle, formyle, trifluoroalkyl(C_1-C_6)carbonyle, ou par un groupement Z ; l'amine du radical aminoalkyle en C_1-C_6 peut également être substituée par deux radicaux formant, conjointement avec l'atome d'azote de ladite amine, un cycle saturé ou insaturé à cinq ou six chaînons et pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'azote, l'oxygène et le soufre, tel que par exemple un cycle pipéridine, morpholine, imidazole ou oxazole ;
- Z est choisi parmi les groupements cationiques insaturés de formules (II) et (III) suivantes, et les groupements cationiques saturés de formule (IV) suivante :



dans lesquelles :

5

10

15

20

- D est un bras de liaison qui représente une chaîne alkyle comportant de préférence de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_6$, et pouvant porter une ou plusieurs fonctions cétone ;
- les sommets E, G, J, L et M, identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote ;
- n est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement ;
- m est un nombre entier compris entre 0 et 5 inclusivement ;
- les radicaux R, identiques ou différents, représentent un second groupement Z identique ou différent du premier groupement Z ; un atome d'halogène ; un radical hydroxyle ; un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$; un radical monohydroxyalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$; un radical polyhydroxyalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$; un radical nitro ; un radical cyano ; un radical cyanoalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$; un radical alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_6$; un radical trialkyl($\text{C}_1\text{-C}_6$)silanealkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$;

- un radical amido ; un radical aldéhydo ; un radical carboxyle ; un radical alkylcarbonyle en C₁-C₆ ; un radical thio ; un radical thioalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)thio ; un radical amino ; un radical amino protégé par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; un groupement NHR" ou NR"R"" dans lesquels R" et R"", identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ou un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ;
- 5
- R₅ représente un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical cyanoalkyle en C₁-C₆ ; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆ ; un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un radical carbamylalkyle C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical benzyle ; ou un second groupement Z identique ou différent du premier groupement Z ;
- 10
- 15
- R₆, R₇ et R₈, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un radical cyanoalkyle en C₁-C₆ ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical amidoalkyle en C₁-C₆ ; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆ ou un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; deux des radicaux R₆, R₇ et R₈ peuvent également former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons carboné ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes tel que par exemple
- 20
- 25
- un cycle pyrrolidine, un cycle pipéridine, un cycle pipérazine ou un cycle morpholine, ledit cycle pouvant être ou non substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C₁-C₆, un radical alcoxy en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical cétoalkyle en
- 30

C₁-C₆, un radical thio, un radical thioalkyle en C₁-C₆, un radical alkyl(C₁-C₆)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ;

5 l'un des radicaux R₆, R₇ et R₈ peut également représenter un second groupement Z, identique ou différent du premier groupement Z ;

- R₉ représente un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; un radical carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical cyanoalkyle en C₁-C₆ ; un radical carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆ ; un radical sulfonamidoalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfinylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)cétoalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)sulfonamidoalkyle en C₁-C₆ ;

20

- a et y sont des nombres entiers égaux à 0 ou 1 ; avec les conditions suivantes :

- dans les groupements cationiques insaturés de formule (II) :

- lorsque a = 0, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
- 25 - lorsque a = 1, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J ou L,

- y ne peut prendre la valeur 1 que :

- 1) lorsque les sommets E, G, J et L représentent simultanément un atome de carbone, et que le radical R₅ est porté par l'atome d'azote
- 30 du cycle insaturé ; ou bien

- 2) lorsqu'au moins un des sommets E, G, J et L représente un atome d'azote sur lequel le radical R_5 est fixé ;
- dans les groupements cationiques insaturés de formule (III) :
 - lorsque $a = 0$, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
 - 5 - lorsque $a = 1$, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J, L ou M,
 - y ne peut prendre la valeur 1 que lorsqu'au moins un des sommets E, G, J, L et M représente un atome divalent, et que le radical R_5 est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ;
 - 10 - dans les groupements cationiques de formule (IV) :
 - lorsque $a = 0$, alors le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote portant les radicaux R_6 à R_8 ,
 - lorsque $a = 1$, alors deux des radicaux R_6 à R_8 forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle saturé à 5 ou
 - 15 6 chaînons tel que défini précédemment, et le bras de liaison D est porté par un atome de carbone dudit cycle saturé ;
 - X^- représente un anion monovalent ou divalent et est de préférence choisi parmi un atome d'halogène tel que le chlore, le brome, le fluor ou
 - 20 l'iode, un hydroxyde, un hydrogènesulfate, ou un alkyl(C_1 - C_6)sulfate tel que par exemple un méthylsulfate ou un éthylsulfate ;

étant entendu que le nombre de groupement cationique Z est au moins égal à 1.

25 Comme indiqué précédemment, les colorations obtenues avec la composition de teinture d'oxydation contenant un ou plusieurs composés de formule (I) conforme à l'invention sont puissantes et permettent d'atteindre une large palette de couleurs. Elles présentent de plus d'excellentes propriétés de

30 résistance vis à vis de l'action des différents agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements). Ces

propriétés sont particulièrement remarquables notamment en ce qui concerne la résistance des colorations obtenues vis à vis de l'action de la lumière, des lavages, de l'ondulation permanente et de la transpiration.

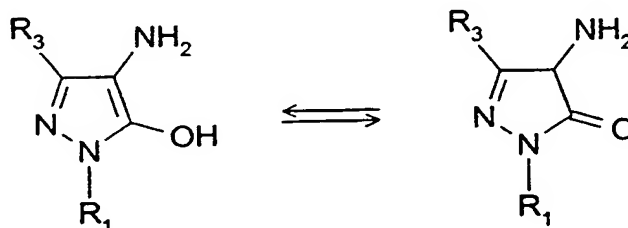
- 5 Dans la formule (I) ci-dessus les radicaux alkyle et alcoxy peuvent être linéaires ou ramifiés.

Parmi les cycles des groupements insaturés Z de formule (II) ci-dessus, on peut notamment citer à titre d'exemple les cycles pyrrolique, imidazolique, pyrazolique, oxazolique, thiazolique et triazolique.

Parmi les cycles des groupements insaturés Z de formule (III) ci-dessus, on peut notamment citer à titre d'exemple les cycles pyridinique, pyrimidinique, pyrazinique, oxazinique et triazinique.

15

Lorsque les composés de formule (I) sont tels qu'ils comportent un groupe OH sur l'une des positions 3 ou 5, en α d'un atome d'azote, il existe un équilibre tautomérique pouvant être représenté par exemple par le schéma suivant :



20

Parmi les composés de formule (I) ci-dessus, on peut notamment citer :

- le chlorure de [3-(4-amino-2,5-diméthyl-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-triméthyl-ammonium ;
- 25 - le chlorure de [3-(4-amino-2,5-diméthyl-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-(2-hydroxy-éthyl)-diméthyl-ammonium ;
- le chlorure de 3-[3-(4-amino-2,5-diméthyl-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-

- 1-(2-hydroxy-éthyl)-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(4-amino-2H-pyrazol-3-ylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[2-(4,5-diamino-3-méthyl-pyrazol-1-yl)-éthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- 5 - le chlorure de 3-[2-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl)-éthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de [2-(4,5-diamino-3-méthyl-pyrazol-1-yl)-éthyl]-triméthyl-ammonium ;
- 10 - le chlorure de [2-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl)-éthyl]-triméthyl-ammonium ;
- le chlorure de [2-(4-amino-5-hydroxy-pyrazol-1-yl)-éthyl]-triméthyl-ammonium ;
- le chlorure de [2-(4-amino-5-hydroxy-3-méthyl-pyrazol-1-yl)-éthyl]-triméthyl-ammonium ;
- 15 - le chlorure de 3-[2-(4-amino-5-hydroxy-3-méthyl-pyrazol-1-yl)-éthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[2-(4-amino-5-hydroxy-pyrazol-1-yl)-éthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[2-(4,5-diamino-1-méthyl-1H-pyrazol-3-yl)-éthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium,
- 20 et leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base, et leurs possibles formes tautomères.

Parmi ces composés de formule (I), on préfère plus particulièrement :

- le chlorure de [3-(4-amino-2,5-diméthyl-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-triméthyl-ammonium ;
- 25 - le chlorure de [3-(4-amino-2,5-diméthyl-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-(2-hydroxy-éthyl)-diméthyl-ammonium ;
- le chlorure de 3-[3-(4-amino-2,5-diméthyl-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-1-(2-hydroxy-éthyl)-3H-imidazol-1-ium ;
- 30 - le chlorure de 3-[(4-amino-2H-pyrazol-3-ylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;

- le chlorure de 3-[2-(4,5-diamino-3-méthyl-pyrazol-1-yl)-éthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
 - le chlorure de 3-[2-(4,5-diamino-1-méthyl-1H-pyrazol-3-yl)-éthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- 5 et leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base, et leurs possibles formes tautomères.

Les composés de formule (I) conformes à l'invention peuvent être facilement obtenus, selon des méthodes bien connues de l'état de la technique :

10

- soit par réduction des composés nitrés ou nitrosés cationiques correspondants. Dans ce cas, la réduction en amine aromatique primaire correspondante est effectuée selon des méthodes classiques (J. Lehman dans "Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", Band IV/1c :
15 Reduktion I page 491 à 537, 1980). Les méthodes préférées selon l'invention font intervenir des métaux comme Zn, Sn, ou Fe en milieu acide comme l'acide chlorhydrique aqueux, ou l'acide acétique aqueux en présence ou non d'un co-solvant comme le méthanol, l'éthanol ou le tétrahydrofurane. L'hydrogénation catalytique est une méthode de réduction préférée selon
20 l'invention. Cette hydrogénation catalytique utilise des métaux comme le palladium, le platine ou le nickel. On préfère encore plus particulièrement le palladium sur charbon ou le nickel de Raney, ou bien encore des oxydes comme PtO_2 dans des solvants comme le méthanol, l'éthanol, le tétrahydrofurane ou l'acétate d'éthyle en présence ou non d'un acide comme
25 par exemple l'acide acétique. Ces réductions catalytiques peuvent aussi être effectuées avec de l'acide formique en présence d'une trialkylamine comme la triéthylamine ou avec du formiate d'ammonium à la place de l'hydrogène gazeux. (S. Ram, R.E. Ehrenkauf, Synthesis, 1988, 91).
- soit par réduction des composés azoïques cationiques correspondants
30 (coupure réductrice). La réduction en amine aromatique primaire correspondante est effectuée selon des méthodes classiques (J. Lehman

dans "Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", Band IV/1c: Reduktion I page 551 à 553, 1980 ; E.C. Taylor & Coll., J. Amer. Chem. Soc, 80, 421, 1958).

- 5 Cette étape de réduction (obtention d'une amine aromatique primaire) qui confère au composé synthétisé son caractère de composé oxydable (de base d'oxydation) suivie ou non d'une salification, est en général, par commodité, la dernière étape de la synthèse.
- 10 Cette réduction peut intervenir plus tôt dans la suite des réactions conduisant à la préparation des composés de formule (I), et selon des procédés bien connus il faut alors "protéger" l'amine primaire créée (par exemple par une étape d'acétylation, de benzènesulfonation, etc...), faire ensuite la ou les substitutions ou modifications désirées (y compris la quaternisation) et terminer par le
- 15 "déprotection" (en général en milieu acide) de la fonction amine.

Lorsque la synthèse est terminée, les composés de formule (I) conformes à l'invention peuvent, le cas échéant, être récupérés par des méthodes bien connues de l'état de la technique telles que la cristallisation, la distillation.

20

Un autre objet de l'invention est l'utilisation des composés de formules (I) conformes à l'invention à titre de base d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

25

L'invention a également pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend à titre de base d'oxydation, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un composé de

30 formule (I) conforme à l'invention.

Le ou les composés de formule (I) conformes à l'invention représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

5

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en

10 C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

15

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

20

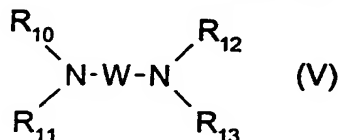
Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

25

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

30

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (V) suivante :



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₆ ; R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₆ ou hydroxyalkyle en C₁-C₆.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut encore contenir, en plus du ou des composés de formule (I) définie ci-dessus, au moins une base d'oxydation additionnelle qui peut être choisie parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation et parmi lesquelles on peut notamment citer les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques différentes des composés de formule (I).

Parmi les paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-n-propyl paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β-hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-amino N-(β-méthoxyéthyl) aniline, les paraphénylènediamines décrites dans la demande de brevet français FR 2 630 438, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino

propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les para-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les ortho-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, citer le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques non cationiques

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-(β -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou

japonais JP 88-169 571 et JP 91-10659 ou demande de brevet WO 96/15765, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux
5 mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le
10 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2, 5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la
15 3-amino-5-méthyl-7-imidazolylpropylamino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine, leurs possibles formes tautomères, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrazoliques non cationiques, on peut plus particulièrement
20 citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino
25 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β-hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino
30 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino

3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-(β -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un
5 acide.

Lorsqu'elles sont utilisées, ces bases d'oxydation additionnelles représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de
10 ce poids.

Les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent également renfermer au moins un coupleur et/ou au moins un colorant direct, notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

15

Les coupleurs utilisables dans les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et
20 les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, les dérivés pyridiniques et les pyrazolones, et leurs sels d'addition avec un acide.

Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl 5-amino
25 phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' α -naphtol, le 6-hydroxy
30 indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline,

la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

5 Lorsqu'ils sont présents ces coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

10 D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre de l'invention (composés de formule (I), bases d'oxydation additionnelles et coupleurs) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates. Les sels d'addition avec une base utilisables dans le cadre de l'invention (composés de formule (I)), sont notamment ceux obtenus avec la soude, la potasse, l'ammoniaque ou les amines.

15

La composition tinctoriale conforme l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères
20 anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones, des agents filmogènes, des agents
25 conservateurs, des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention
30 ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

5

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en œuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

10

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

15

Selon une forme de mise en œuvre préférée du procédé de teinture de l'invention, on mélange de préférence, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.

20

L'agent oxydant peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes telles que les peroxydases, les laccases, les tyrosinases et les oxydo-réductases parmi lesquelles on peut en particulier mentionner les pyranose oxydases, les

25

glucose oxydases, les glycérol oxydases, les lactates oxydases, les pyruvate oxydases, et les uricases.

5 Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis
10 précédemment.

La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

15

La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

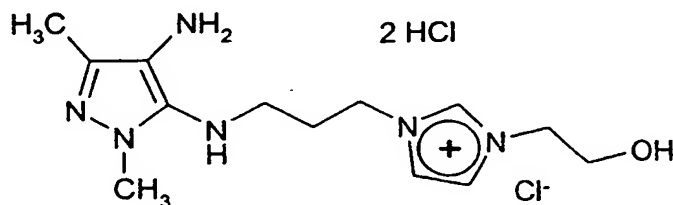
20

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la
25 composition oxydante telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

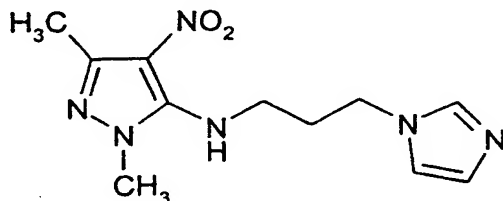
30 Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

EXEMPLES DE PREPARATION

EXEMPLE DE PREPARATION 1 : Synthèse du chlorure de 3-[3-(4-amino-2,5-diméthyl-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-1-(2-hydroxyéthyl)-3H-imidazol-1-ium, dichlorhydrate



a) Préparation de la (2,5-diméthyl-4-nitro-2H-pyrazol-3-yl)-(3-imidazol-1-yl-propyl)-amine

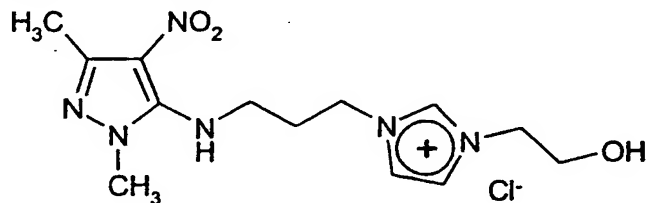


10

On a introduit, dans un ballon tricol de 25 cc, équipé d'une agitation magnétique, d'un thermomètre et d'un réfrigérant, 0,88 g de 5-chloro-1,3-diméthyl-4-nitro-1H-pyrazole (Aldrich), 1 équivalent molaire de triéthylamine, 1,1 équivalent molaire de 3-imidazol-1-yl-propylamine et 5 cc de N,N-diméthylformamide. On a porté le milieu réactionnel à une température d'environ 105°C pendant 6 heures. On a évaporé le solvant sous vide. On a obtenu un liquide noir qu'on a purifié par chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle/méthanol = 4/1). On a obtenu 0,75 g de (2,5-diméthyl-4-nitro-2H-pyrazol-3-yl)-(3-imidazol-1-yl-propyl)-amine sous forme de cristaux blancs avec une rendement de 56,7%.

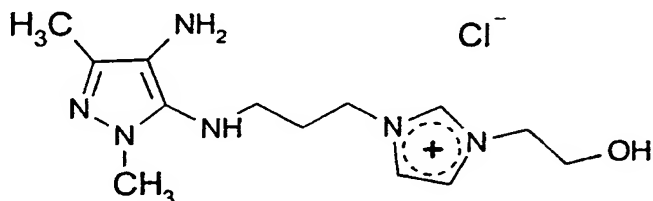
20

b) Préparation du chlorure de 3-[3-(2,5-diméthyl-4-nitro-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-1-(2-hydroxyéthyl)-3H-imidazol-1-ium



On a introduit, dans un ballon tricol de 10 cc, équipé d'une agitation
 5 magnétique, d'un thermomètre et d'un réfrigérant, 0,57 g de (2,5-diméthyl-4-nitro-2H-pyrazol-3-yl)-(3-imidazol-1-yl-propyl)-amine et 2,2 g de 2-chloroéthanol. On a porté le milieu réactionnel au reflux pendant 2 heures. On a évaporé le
 solvant sous vide. On a obtenu 0,7 g de chlorure de 3-[3-(2,5-diméthyl-4-nitro-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-1-(2-hydroxyéthyl)-3H-imidazol-1-ium sous forme
 10 d'un liquide visqueux avec un rendement de 96%.

c) Préparation du chlorure de 3-[3-(4-amino-2,5-diméthyl-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-1-(2-hydroxyéthyl)-3H-imidazol-1-ium dichlorhydrate



15

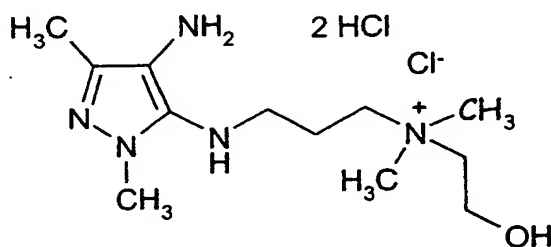
On a introduit dans un réacteur à hydrogénation de 500 cc, 7,9 g de chlorure de
 3-[3-(2,5-diméthyl-4-nitro-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-1-(2-hydroxyéthyl)-3H-
 imidazol-1-ium obtenu ci-dessus à l'étape précédente, 150 cc de méthanol et
 0,97 g de palladium sur charbon à 5% contenant environ 50% d'eau. On a mis
 20 une pression d'hydrogène de 10 bars et porté le milieu réactionnel à 115°C. Après 5 heures, on a filtré le catalyseur sur célite sur 100 cc d'une solution d'éthanol chlorhydrique à 5 moles/litre. On a évaporé le solvant sous vide à la pompe à palette (0,1 bar). On a obtenu 6,5 g de chlorure de 3-[3-(4-amino-2,5-

diméthyl-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-1-(2-hydroxyéthyl)-3H-imidazol-1-ium
dichlorhydrate sous forme d'un solide avec un rendement de 73%.

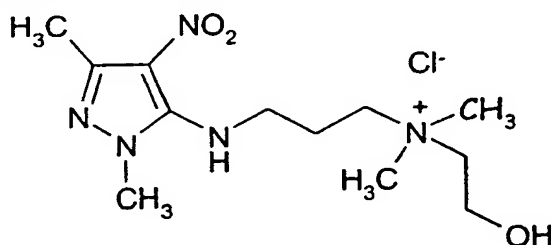
L'analyse RMN ^1H (DMSO d_6 + CD_3OD) était la suivante :

- 5 2,03 (m ; 2H) ; 2,13 (s ; 3H) ; 3,03 (t ; 2H) ; 3,57 (s ; 3H) ; 3,72 (t ; 2H) ; 4,24 (t ; 2H) ; 4,34 (t ; 2H) ; 7,73 (dd ; 1H) ; 9,33 (s ; 1H).

EXEMPLE DE PREPARATION 2 : Synthèse du chlorure de [3-(4-amino-2,5-
10 **diméthyl-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-(2-hydroxyéthyl)-diméthyl-**
ammonium, dichlorhydrate



a) Préparation du chlorure de [3-(2,5-diméthyl-4-nitro-2H-pyrazol-3-ylamino)-
propyl]-(2-hydroxyéthyl)-diméthyl ammonium



15

- On a introduit, dans un ballon tricol de 10 cc, équipé d'une agitation
magnétique, d'un thermomètre et d'un réfrigérant, 0,5 g de N-(2,5-diméthyl-4-
nitro-2H-pyrazol-3-yl)-N',N'-diméthyl-propane-1,3-diamine et 2,2 g de
2-chloroéthanol. On a porté le milieu réactionnel au reflux pendant 2
20 heures. On a refroidi le milieu à température ambiante et on l'a dilué avec 50 cc
d'acétate d'éthyle. On a filtré le précipité. On a obtenu 0,55 g de chlorure de

[3-(2,5-diméthyl-4-nitro-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-(2-hydroxyéthyl)-diméthyl ammonium sous forme de cristaux jaunes avec un rendement de 82%.

5 b) Préparation du chlorure de [3-(4-amino-2,5-diméthyl-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-(2-hydroxyéthyl)-diméthyl-ammonium, dichlorhydrate

On a introduit, dans un réacteur à hydrogénation de 250 cc, 3,22 g de chlorure de [3-(2,5-diméthyl-4-nitro-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-(2-hydroxyéthyl)-diméthyl ammonium, 150 cc de méthanol et 0,42 g de palladium sur charbon à 10 5% contenant environ 50% d'eau. On a soumis le réacteur à une pression d'hydrogène de 11,7 bars et on a porté le milieu réactionnel à 60°C. Après 2 heures, la pression d'hydrogène était de 8,3 bars. On a filtré le catalyseur sur célite. On a fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux à travers le filtrat et évaporé le solvant sous vide. On a obtenu 3 g de liquide visqueux qu'on 15 a dilué dans 100 cc d'eau et qu'on a ensuite lyophilisé. On a obtenu 1,54 g de chlorure de [3-(4-amino-2,5-diméthyl-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-(2-hydroxyéthyl)-diméthyl-ammonium, dichlorhydrate, (contenant 1,3 moles d'eau), sous forme d'un solide avec un rendement de 40%, et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{12} H_{26} N_5 O \cdot Cl$, 2 HCl, 1,3 H_2O , (PM=388,15 20 g/mole), était la suivante :

	%	C	H	N	O	Cl
Calculé		37,09	7,88	18,03	9,48	27,43
Trouvé		37,46	7,88	17,79	9,68	26,85

EXEMPLES D'APPLICATION

25

EXEMPLES 1 à 8 DE TEINTURE EN MILIEU BASIQUE

On a préparé les compositions tinctoriales suivantes (teneurs en grammes) :

EXEMPLE	1	2	3	4	5	6	7	8
Chlorure de [3-(4-amino-2,5-diméthyl-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-(2-hydroxyéthyl)-diméthyl-ammonium, 2HCl (composé de formule (I))	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09	1,09
1,3-dihydroxy benzène (coupleur)	-	0,33	-	-	-	-	-	-
3-amino phénol (coupleur)	-	-	0,327	-	-	-	-	-
6-hydroxy indole (coupleur)	-	-	-	0,399	-	-	-	-
5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol (coupleur)	-	-	-	-	0,504	-	-	-
2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, 2HCl (coupleur)	-	-	-	-	-	0,723	-	-
4-hydroxy indole (coupleur)	-	-	-	-	-	-	0,399	-
3-amino 2-chloro 6-méthyl phénol (coupleur)	-	-	-	-	-	-	-	0,48
Support de teinture commun n°1	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g

(*) Support de teinture commun n° 1 :

	- Alcool éthylique à 96°	18	g
5	- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35%	0,68	g
	- Sel pentasodique de l'acide diéthylènetriaminopentacétique	1,1	g
	- Ammoniaque à 20%	10,0	g

10 Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids chacune des compositions tinctoriales ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids) de pH 3.

15 Le mélange obtenu a été appliqué sur des mèches de cheveux gris permanentés à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les mèches ont ensuite été rincés, lavés avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

Les nuances obtenues figurent dans le tableau ci-après :

EXEMPLE	pH de teinture	Nuance obtenue
1	10 ± 0,2	Violine cendré léger
2	10 ± 0,2	Blond clair cendré doré légèrement irisé
3	10 ± 0,2	Violine cendré
4	10 ± 0,2	Blond foncé marron cendré
5	10 ± 0,2	Châtain clair irisé violacé
6	10 ± 0,2	Bleu vert rabattu
7	10 ± 0,2	Châtain cendré violacé
8	10 ± 0,2	Violine

EXEMPLES 9 à 12 DE TEINTURE EN MILIEU NEUTRE

On a préparé les compositions tinctoriales suivantes (teneurs en grammes) :

5

EXEMPLE	9	10	11	12
Chlorure de [3-(4-amino-2,5-diméthyl-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-(2-hydroxy-éthyl)-diméthyl-ammonium, 2HCl (composé de formule (I))	1,09	1,09	1,09	1,09
5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol (coupleur)	0,504	-	-	-
2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, 2HCl (coupleur)	-	0,723	-	-
6-hydroxy indole (coupleur)	-	-	0,399	-
4-hydroxy indole (coupleur)	-	-	-	0,399
Support de teinture commun n°2	(**)	(**)	(**)	(**)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g	100 g	100 g

(**) Support de teinture commun n° 2 :

	- Ethanol à 96°	18	g
10	- Tampon K_2HPO_4 / KH_2PO_4 (1,5 M / 1 M)	10	g
	- Métabisulfite de sodium	0,68	g
	- Sel pentasodique de l'acide diéthylènetriaminopentacétique	1,1	g

15 Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids chacune des compositions tinctoriales ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids) de pH 3.

Le mélange obtenu a été appliqué sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les mèches ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

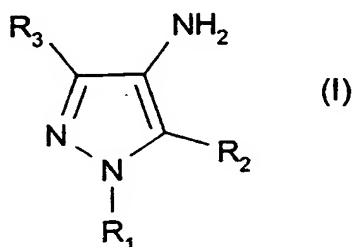
- 5 Les nuances obtenues figurent dans le tableau ci-après :

EXEMPLE	pH de teinture	Nuance obtenue
9	5,7 \pm 0,2	Violette cendrée
10	5,7 \pm 0,2	Vert
11	5,7 \pm 0,2	Blond clair légèrement violacé
12	5,7 \pm 0,2	Violette rouge léger

REVENDEICATIONS

1. Composés de formule (I) suivante, leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base, et leurs possibles formes tautomères :

5

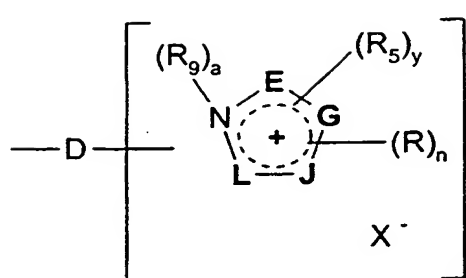


dans laquelle :

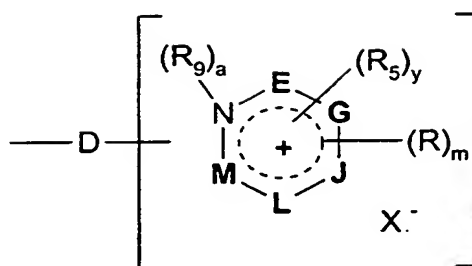
- 10 • R_1 représente un atome d'hydrogène ; un groupement Z tel que défini ci-après ; un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical arylalkyle en C_1-C_6 dans lequel le radical aryle peut notamment être un radical phényle ou un hétérocycle aromatique à cinq ou six chaînons ;
- 15 un radical alcoxy(C_1-C_6)alkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)thio alkyle en C_1-C_6 ; un radical aminoalkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle(C_1-C_6) ; un radical N-Z-aminoalkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle(C_1-C_6) ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)aminoalkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle(C_1-C_6) ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)aminoalkyl(C_1-C_6)carbonylalkyle(C_1-C_6) ; un radical aminosulfonylalkyle(C_1-C_6) ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle(C_1-C_6) ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)aminosulfonylalkyle(C_1-C_6) ; un radical N,N-dialkyl(C_1-C_6)aminosulfonylalkyle(C_1-C_6) ;
- 20
- R_2 et R_3 , identiques ou différents représentent un groupement $-NHR_4$; un radical hydroxyle ; un atome d'halogène ; un radical nitro, un radical cyano ;
- 25 un radical carboxy ; un radical carboxy alkyle en C_1-C_6 ; un radical carboxy aryle ; un radical carbamyle ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamyle ; un radical

N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle ; un radical N-arylcarbamyle ; un radical alkoxy en C₁-C₆ ; un radical aryloxy ; un radical thioalkyle en C₁-C₆ ; un radical thioaryle ou l'une des significations données ci-dessus pour R₁ ; étant entendu qu'au moins un des radicaux R₂ et R₃ représente un groupement
5 -NHR₄ ou un radical hydroxyle ;

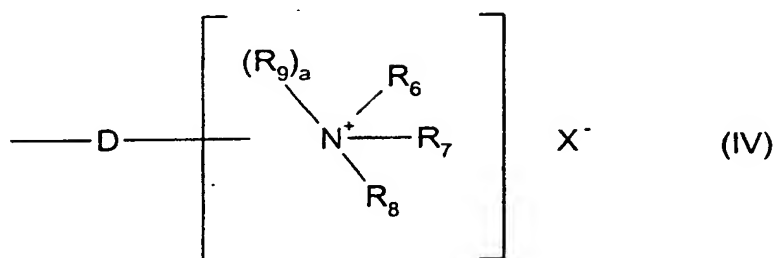
- R₄ représente un atome d'hydrogène ; un groupement Z tel que défini ci-après ; un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical cyanoalkyle en C₁-C₆ ; un radical carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical thiocarbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical sulfoalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfinylalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle en C₁-C₆, monohydroxyalkyle en C₁-C₆, polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, alkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆)sulfonyle, formyle, trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyle, ou par un groupement Z ; l'amine du radical aminoalkyle en C₁-C₆ peut également être substituée par deux radicaux formant, conjointement avec l'atome d'azote de ladite amine, un cycle saturé ou insaturé à cinq ou six chaînons et pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'azote, l'oxygène et le soufre ;
- Z est choisi parmi les groupements cationiques insaturés de formules (II) et (III) suivantes, et les groupements cationiques saturés de formule (IV) suivante :



(II)



(III)



(IV)

5 dans lesquelles :

- D est un bras de liaison qui représente une chaîne alkyle comportant de préférence de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C₁-C₆, et pouvant porter une ou plusieurs fonctions cétone ;
- les sommets E, G, J, L et M, identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote ;
- n est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement ;
- m est un nombre entier compris entre 0 et 5 inclusivement ;
- les radicaux R, identiques ou différents, représentent un second groupement Z identique ou différent du premier groupement Z ; un atome d'halogène ; un radical hydroxyle ; un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical nitro ; un radical cyano ; un radical cyanoalkyle en C₁-C₆ ; un

- radical alcoxy en C₁-C₆ ; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆ ; un radical amido ; un radical aldéhydo ; un radical carboxyle ; un radical alkylcarbonyle en C₁-C₆ ; un radical thio ; un radical thioalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)thio ; un radical amino ; un radical amino protégé
- 5 par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; un groupement NHR'' ou NR''R''' dans lesquels R'' et R''', identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ou un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ;
- 10 • R₅ représente un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical cyanoalkyle en C₁-C₆ ; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆ ; un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un radical carbamylalkyle C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical benzyle ; ou un second
- 15 groupement Z identique ou différent du premier groupement Z ;
- R₆, R₇ et R₈, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un
- 20 radical cyanoalkyle en C₁-C₆ ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical amidoalkyle en C₁-C₆ ; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆ ou un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; deux des radicaux R₆, R₇ et R₈ peuvent également former ensemble, avec l'atome
- 25 d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons carboné ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes, ledit cycle pouvant être ou non substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical nitro, un radical cyano, un radical
- 30 cyanoalkyle en C₁-C₆, un radical alcoxy en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical amido, un radical aldéhydo, un

radical carboxyle, un radical cétoalkyle en C_1-C_6 , un radical thio, un radical thioalkyle en C_1-C_6 , un radical alkyl(C_1-C_6)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ;

5

l'un des radicaux R_6 , R_7 et R_8 peut également représenter un second groupement Z, identique ou différent du premier groupement Z ;

10

15

20

- R_9 représente un radical alkyle en C_1-C_6 ; un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 ; un radical aminoalkyle en C_1-C_6 dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ; un radical carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical cyanoalkyle en C_1-C_6 ; un radical carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical trifluoroalkyle en C_1-C_6 ; un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 ; un radical sulfonamidoalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)carboxyalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfinylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)sulfonylalkyle en C_1-C_6 ; un radical alkyl(C_1-C_6)cétoalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)carbamylalkyle en C_1-C_6 ; un radical N-alkyl(C_1-C_6)sulfonamidoalkyle en C_1-C_6 ;

25

30

- a et y sont des nombres entiers égaux à 0 ou 1 ; avec les conditions suivantes :
 - dans les groupements cationiques insaturés de formule (II) :
 - lorsque $a = 0$, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
 - lorsque $a = 1$, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J ou L,
 - y ne peut prendre la valeur 1 que :
 - 1) lorsque les sommets E, G, J et L représentent simultanément un atome de carbone, et que le radical R_5 est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ; ou bien

2) lorsqu'au moins un des sommets E, G, J et L représente un atome d'azote sur lequel le radical R_5 est fixé ;

- dans les groupements cationiques insaturés de formule (III) :

- lorsque $a = 0$, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,

5 - lorsque $a = 1$, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J, L ou M,

- y ne peut prendre la valeur 1 que lorsqu'au moins un des sommets E, G, J, L et M représente un atome divalent, et que le radical R_5 est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ;

10 - dans les groupements cationiques de formule (IV) :

- lorsque $a = 0$, alors le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote portant les radicaux R_6 à R_8 ,

15 - lorsque $a = 1$, alors deux des radicaux R_6 à R_8 forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons tel que défini précédemment, et le bras de liaison D est porté par un atome de carbone dudit cycle saturé ;

• X^- représente un anion monovalent ou divalent ;

20 étant entendu que le nombre de groupement cationique Z est au moins égal à 1.

2. Composés selon la revendication 1, caractérisés par le fait que les cycles des groupements insaturés Z de formule (II) sont choisis parmi les cycles pyrrolique, imidazolique, pyrazolique, oxazolique, thiazolique et triazolique.

3. Composés selon la revendication 1, caractérisés par le fait que les cycles des groupements insaturés Z de formule (III) sont choisis parmi les cycles pyridinique, pyrimidinique, pyrazinique, oxazinique et triazinique.

30

4. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que deux des radicaux R_6 , R_7 et R_8 forment un cycle pyrrolidine, un cycle pipéridine, un cycle pipérazine ou un cycle morpholine.
- 5 5. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que X^- est choisi parmi un atome d'halogène, un hydroxyde, un hydrogènesulfate, ou un alkyl(C_1 - C_6)sulfate.
6. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait qu'ils sont choisis parmi :
- 10 - le chlorure de [3-(4-amino-2,5-diméthyl-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-triméthyl-ammonium ;
- le chlorure de [3-(4-amino-2,5-diméthyl-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-(2-hydroxy-éthyl)-diméthyl-ammonium ;
- 15 - le chlorure de 3-[3-(4-amino-2,5-diméthyl-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-1-(2-hydroxy-éthyl)-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(4-amino-2H-pyrazol-3-ylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[2-(4,5-diamino-3-méthyl-pyrazol-1-yl)-éthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- 20 - le chlorure de 3-[2-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl)-éthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de [2-(4,5-diamino-3-méthyl-pyrazol-1-yl)-éthyl]-triméthyl-ammonium ;
- 25 - le chlorure de [2-(4,5-diamino-pyrazol-1-yl)-éthyl]-triméthyl-ammonium ;
- le chlorure de [2-(4-amino-5-hydroxy-pyrazol-1-yl)-éthyl]-triméthyl-ammonium ;
- le chlorure de [2-(4-amino-5-hydroxy-3-méthyl-pyrazol-1-yl)-éthyl]-triméthyl-ammonium ;
- le chlorure de 3-[2-(4-amino-5-hydroxy-3-méthyl-pyrazol-1-yl)-éthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- 30 - le chlorure de 3-[2-(4-amino-5-hydroxy-pyrazol-1-yl)-éthyl]-1-méthyl-3H-

- imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[2-(4,5-diamino-1-méthyl-1H-pyrazol-3-yl)-éthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium,
- et leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base, et leurs possibles
- 5 formes tautomères.

7. Composés selon la revendication 6, caractérisés par le fait qu'ils sont choisis parmi :

- le chlorure de [3-(4-amino-2,5-diméthyl-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-
- 10 triméthyl-ammonium ;
- le chlorure de [3-(4-amino-2,5-diméthyl-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-
(2-hydroxy-éthyl)-diméthyl-ammonium ;
- le chlorure de 3-[3-(4-amino-2,5-diméthyl-2H-pyrazol-3-ylamino)-propyl]-
1-(2-hydroxy-éthyl)-3H-imidazol-1-ium ;
- 15 - le chlorure de 3-[(4-amino-2H-pyrazol-3-ylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[2-(4,5-diamino-3-méthyl-pyrazol-1-yl)-éthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[2-(4,5-diamino-1-méthyl-1H-pyrazol-3-yl)-éthyl]-1-méthyl-3H-
- 20 imidazol-1-ium ;
- et leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base, et leurs possibles formes tautomères.

8. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes,
- 25 caractérisés par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates et que les sels d'addition avec une base sont choisis parmi ceux obtenus avec la soude, la potasse, l'ammoniaque ou les amines.

9. Utilisation des composés de formule (I) tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 8, à titre de base d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques.
- 5 10. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle comprend à titre de base d'oxydation, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un composé de formule (I) tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 8.
- 10 11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que le ou les
15 composés de formule (I) représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
13. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisée par le fait qu'elle renferme au moins une base d'oxydation
20 additionnelle choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques différentes des composés de formule (I).
14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que la ou les
25 bases d'oxydation additionnelles représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
15. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 14, caractérisée par le fait qu'elle renferme au moins un coupleur et/ou au moins un
30 colorant direct.

16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs sont choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

5

17. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs sont choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' α -naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

15

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

20

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 18, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

25

20. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 10 à 19, et que l'on révèle la couleur à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une

30

composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé par le fait que l'agent oxydant
5 est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates et les enzymes .

22. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs
10 compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 10 à 19 et un second compartiment renferme une composition oxydante.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/00074

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D231/38 C07D403/12 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 740 931 A (OREAL) 6 November 1996 (1996-11-06) abstract; claims page 13 -page 20; examples 1-9 page 20 -page 24; examples	1,9,10, 20
A	WO 97 42173 A (OREAL ;MALLE GERARD (FR); VIDAL LAURENT (FR); BURANDE AGNES (FR);) 13 November 1997 (1997-11-13) abstract; claims 1,7,18,24 page 22 -page 37; examples	1,9,10, 20,22

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.*** Special categories of cited documents :**

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 May 2000

Date of mailing of the international search report

17/05/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Paisdor, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/00074

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0740931	A	06-11-1996	FR 2733749 A	08-11-1996
			AT 156998 T	15-09-1997
			BR 9608393 A	04-05-1999
			CA 2217333 A	07-11-1996
			DE 69600054 D	25-09-1997
			DE 69600054 T	15-01-1998
			ES 2109111 T	01-01-1998
			WO 9634591 A	07-11-1996
			JP 10506672 T	30-06-1998
			PL 323132 A	16-03-1998
WO 9742173	A	13-11-1997	FR 2748274 A	07-11-1997
			AU 2779197 A	26-11-1997
			BR 9709888 A	10-08-1999
			EP 0900206 A	10-03-1999

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 00/00074

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C07D231/38 C07D403/12 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C07D A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 740 931 A (OREAL) 6 novembre 1996 (1996-11-06) abrégé; revendications page 13 -page 20; exemples 1-9 page 20 -page 24; exemples	1,9,10, 20
A	WO 97 42173 A (OREAL ;MALLE GERARD (FR); VIDAL LAURENT (FR); BURANDE AGNES (FR);) 13 novembre 1997 (1997-11-13) abrégé; revendications 1,7,18,24 page 22 -page 37; exemples	1,9,10, 20,22

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

8 mai 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

17/05/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Paisdor, B

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 00/00074

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0740931 A	06-11-1996	FR 2733749 A	08-11-1996
		AT 156998 T	15-09-1997
		BR 9608393 A	04-05-1999
		CA 2217333 A	07-11-1996
		DE 69600054 D	25-09-1997
		DE 69600054 T	15-01-1998
		ES 2109111 T	01-01-1998
		WO 9634591 A	07-11-1996
		JP 10506672 T	30-06-1998
		PL 323132 A	16-03-1998
WO 9742173 A	13-11-1997	FR 2748274 A	07-11-1997
		AU 2779197 A	26-11-1997
		BR 9709888 A	10-08-1999
		EP 0900206 A	10-03-1999

Formulaire PCT/SA/210 (annexe familles de brevets) (juillet 1992)

This Page Blank (uspto)